

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 6 7 8 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 5 6 7 8 2]

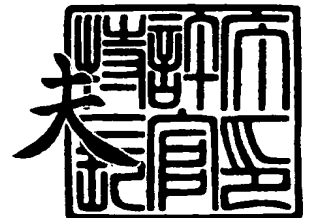
出 願 人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 2 3 8 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 70602JP

【提出日】 平成14年12月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 芳片 邦聡

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 三上 豪一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002897

 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065215

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三枝 英二

 【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076510

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086427

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0214421

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 燃料電池****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 電解質、燃料極及び空気極を有する電池セルを備えた燃料電池であって、

前記電解質を、基板の一方面に配置し、前記燃料極及び空気極を、前記基板上において前記電解質を挟んで両側にそれぞれ隣接配置した燃料電池。

【請求項 2】 前記基板が、セラミックス系材料からなる請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記燃料極又は前記空気極の前記基板表面からの高さが、いずれも前記電解質の前記基板表面からの高さよりも大きい請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池。

【請求項 4】 前記電池セルが、前記基板の同一面に複数配置されている請求項 1 から 3 のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項 5】 前記電池セルが、前記基板の両面にそれぞれ複数配置されている請求項 1 から 3 のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項 6】 前記電解質の前記燃料極及び空気極による挟持方向の幅が、10～500 μ m 程度である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、燃料電池に関し、より詳しくは、主に燃料ガスと空気との混合ガス中において安定的に発電する燃料電池に関する。

【0002】**【従来の技術】**

燃料電池のセルデザインとして、従来、平板型（スタック型）、円筒型（チューブ型）などが提案されている（例えば、特許文献 1 及び 2）。

【0003】

平板型セルは、燃料ガスと空気とを分離するためのセパレータや、セルとセパ

レータ間のガスシールが必要になるため、構成が複雑なものとなる。また、このガスシールは、種々の材質からなるセルの構成要素に圧力をかけることによって施されるため、セルが振動や熱サイクルなどに対して脆弱であるなどの欠点があり、実用化に大きな課題を有している。

【0004】

一方、円筒型セルは、ガスシール性に優れるものの、平板型セルに比べて更に構造が複雑であるために、製造コストが高くなるという欠点がある。

【0005】

また、平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質の薄膜化が要求されるが、薄すぎると脆弱化して耐震性や耐久性が低下するという問題があった。

【0006】

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極と空気極とを基板の同一平面上に配置し、燃料及び空気の混合ガスを供給することにより発電が可能な表面伝導型の燃料電池が提案されている（例えば、特許文献3）。この構成によれば、燃料と空気とを分離する必要がないため、セパレータ及びガスシールが不要となり、構造の簡素化を図ることができる。

【0007】

【特許文献1】

特開平5-3045号公報（第1頁、第6図）

【0008】

【特許文献2】

特開平5-94830号公報（第1頁、第1図）

【0009】

【特許文献3】

特開平8-264195号公報（第2-3頁、第1図）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上述した表面伝導型の燃料電池は、燃料と空気の混合気体により発電を行うた

め、燃料と空気とを分離してそれぞれ燃料極及び空気極に導く平板型と比較した場合、発電効率の向上が課題となる。従来においては、燃料極と空気極との間隔を狭めることで電池の内部抵抗を減少させて発電効率の向上を図っているが、燃料極及び空気極間の狭小化には限界があり、性能向上の点で更に改良の余地があった。

【0011】

本発明は、このような問題を解決すべくなされたものであって、良好な耐久性を維持しつつ、発電性能の高効率化を図ることができる燃料電池構造の提供を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の前記目的は、電解質、燃料極及び空気極を有する電池セルを備えた燃料電池であって、前記電解質を、基板の一方面に配置し、前記燃料極及び空気極を、前記基板上において前記電解質を挟んで両側にそれぞれ隣接配置した燃料電池により達成される。

【0013】

この燃料電池において、前記基板は、セラミックス系材料からなることが好ましい。

【0014】

また、前記燃料極又は前記空気極の前記基板表面からの高さは、いずれも前記電解質の前記基板表面からの高さよりも大きいことが好ましい。

【0015】

また、前記電池セルは、前記基板の同一面に複数配置することが可能であり、或いは、前記基板の両面にそれぞれ複数配置することが可能である。

【0016】

また、前記電解質の前記燃料極及び空気極による挟持方向の幅は、10～500 μm 程度であることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実態形態について添付図面を参照して説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る燃料電池を示す概略平面図である。図1に示すように、燃料電池1は、シート状の基板2の一方面上に帯状の電解質4が略等間隔に複数配置されており、各電解質4を挟んで両側に帯状の燃料極6及び空気極8がそれぞれ隣接配置されている。そして、電解質4、燃料極6及び空気極8によって、各電池セル10が構成されている。各電池セル10は、インターコネクタ（図示せず）を介して互いに接続されている。本実施形態においては、各電池セル10を基板2の一方面にのみ形成しているが、基板2の両面にそれぞれ複数の電池セル10を形成して、各電池セル10をインターコネクタにより接続することも可能である。

【0018】

基板2は、電解質4、燃料極6及び空気極8との密着性に優れ、且つ、耐熱性に優れた材料からなることが好ましい。具体的には、アルミナ系材料、シリカ系材料、チタン系材料などのセラミックス系材料を好ましく用いることができる。このセラミックス系材料は、後述する電解質4の材料と同じ材料にすることも可能である。基板2の厚みは特に限定されないが、強度面及びコスト面から50 μ m～10mm程度を例示することができる。

【0019】

電解質4の材料としては、固体電解質型燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば、(Ce, Sm)O₃, (Ce, Gd)O₃, (La, Sr)(Ga, Mg)O₃, スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ), イットリア安定化ジルコニア (YSZ) などのセラミックス系材料を例示することができる。

【0020】

燃料極6及び空気極8は、セラミックス粉末により形成することができる。粉末粒径は、通常10nm～100 μ mであり、好ましくは100nm～10 μ mである。

【0021】

燃料極6のセラミックス粉末材料としては、例えば、Ni金属の混合物を用い

ることができ、具体的には、 $(\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_3$, $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_3$, スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ), イットリア安定化ジルコニア (YSZ) などの電解質材料と酸化ニッケルとの混合物などが挙げられ、好ましくは $\text{NiO}-\text{YSZ}$ である。電解質材料と酸化ニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよく、或いは、酸化ニッケルに電解質材料を粉末修飾した形態であってもよい。上述したセラミックス材料は、1種を単独で或いは2種以上を混合して使用される。

【0022】

空気極 8 のセラミックス材料としては、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物を用いることができ、具体的には、 $(\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ などが挙げられ、好ましくは $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ である。上述したセラミックス材料は、1種を単独で或いは2種以上を混合して使用される。

【0023】

電解質 4 の燃料極 6 及び空気極 8 による挟持方向の幅 w は、高い発電効率を得られるように、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $10 \sim 500$

μm 程度であることがより好ましい。幅 w が大きすぎると、電解質 4 の内部抵抗が大きくなって発電効率が低下する傾向にあり、幅 w が小さすぎると電解質 4 を効率的に形成し難くなる。

【0024】

以上の構成を備える燃料電池 1 は、電池セル 10 を有する基板 2 の一方向上に、メタンやエタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気との混合ガスを高温の状態（例えば、 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ ）で供給することにより、発電が可能である。電解質 4、燃料極 6 及び空気極 8 は基板 2 により支持されているため、電解質 4 を薄膜化しても良好な耐久性を維持することができ、発電効率を高めることができる。

【0025】

また、従来の、主に基板 2 の位置に存する電解質の表層部におけるイオン伝導

を利用した方式の構成と比較して、燃料極と空気極との間に薄膜状態で位置する電解質 4 の表層部におけるイオン伝導と共に、電解質 4 の内部を通るイオン伝導を利用できるので、この点からも発電効率を高めることができる。

更に、燃料極 6 及び空気極 8 間以外には電解質 4 を形成する必要がないので、製造コストの低減を図ることができる。

【0026】

また、イオン伝導性を有するセラミックス材料（好ましくは、電解質 4 と同一材料）などによって基板 2 を形成することにより、電解質 4 のみならず基板 2 の内部でのイオン伝導も可能になるので、発電効率を更に高めることができる。

【0027】

基板 2、電解質 4、燃料極 6 及び空気極 8 は、上述した材料以外に、高分子電解質型燃料電池に使用される材料を用いることも可能である。即ち、基板としては、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリパルバン酸アラミド、ポリアミド（ナイロン）、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート等の高分子フィルムを挙げることができる。また、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の耐熱性フッ素樹脂を用いることもできる。更に、基板は、高分子フィルム以外に、アート紙、コート紙、軽量コート紙等の塗工紙、ノート用紙、コピー用紙等の非塗工紙等の紙であってもよい。このような基板の厚さは、 $20\mu\text{m}$ ～ 1mm 程度とするのがよい。

【0028】

好ましくは、基板は、安価で入手が容易な高分子フィルムが好ましい。高分子フィルムの中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等が薄くて柔軟性があるため好ましく、ポリエチレンテレフタレート等が耐熱安定性の観点からより好ましい。

【0029】

基板上に形成される燃料極及び空気極は、触媒を担持させた炭素粒子及び水素イオン伝導性高分子電解質を含有する公知のものを使用することができる。触媒としては、例えば白金、白金化合物等が挙げられる。白金化合物としては、例えば、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、モリブデン、イリジウム、鉄等からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属と白金との合金等が挙げられる。空気極に含まれる触媒は、通常、白金であり、燃料極に含まれる触媒は、通常、前記金属と白金との合金である。

【0030】

電解質としては、水素イオン伝導性高分子が使用でき、例えば、パーフルオロスルホン酸系のフッ素イオン交換樹脂、より具体的には、炭化水素系イオン交換膜のC-H結合をフッ素で置換したパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー（PFS系ポリマー）等が挙げられる。電気陰性度の高いフッ素原子を導入することで、化学的に非常に安定し、スルホン酸基の解離度が高く、高いイオン伝導性が実現できる。このような水素イオン伝導性高分子電解質の具体例としては、デュポン社製の「Nafion」、旭硝子（株）製の「Flemion」、旭化成（株）製の「Aciplex」、ゴア（Gore）社製の「Gore Select」等が挙げられる。

【0031】

基板上に燃料極又は空気極を形成するにあたっては、触媒を担持させた炭素粒子及び水素イオン伝導性高分子電解質を適当な溶剤に混合、分散してペースト状にしておき、形成される燃料極又は空気極が所望の厚さになるように、このペーストを公知の方法に従い基板上に塗布するのがよい。燃料極形成用ペースト及び空気極形成用ペーストは、それらに含まれる炭素粒子に担持されている触媒の種類が異なるだけで、他の成分は同じでよい。

【0032】

溶剤としては、例えば、各種アルコール類、各種エーテル類、各種ジアルキルスルホキシド類、水又はこれらの混合物等が挙げられる。これら溶剤の中でも、アルコール類が好ましい。アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等の炭素数1～4の一価アルコール、各種の多価アルコール等が挙げられ

る。

【0033】

ペーストの塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷等の一般的な方法を適用できる。

【0034】

斯かるペーストを塗布した後、乾燥することにより、燃料極又は空気極が形成される。乾燥温度は、通常40～100℃程度、好ましくは60～80℃程度である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、通常5分～2時間程度、好ましくは30分～1時間程度である。燃料極又は空気極の厚さは、通常10～200 μm 程度、好ましくは10～100 μm 程度、より好ましくは15～50 μm 程度がよい。

【0035】

燃料極及び空気極の形成順序は、特に限定がなく、基材上に燃料極を形成した後、残りの基材上に空気極を形成してもよいし、基材上に空気極を形成した後、残りの基材上に燃料極を形成してもよい。また、基材上に空気極及び燃料極を同時に形成してもよい。但し、高分子電解質型燃料電池の場合には、空気極と燃料極とを完全に隔離した状態で、それぞれの極に必要な気体を導入することが好ましい。

【0036】

次に、上述した燃料電池1の製造方法の一例を、図2を参照しながら説明する。まず、上述した電解質4、燃料極6及び空気極8の粉末材料を主成分として、ワニスや感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて混練し、電解質ペースト、燃料極ペースト、空気極ペーストをそれぞれ作製する。各ペーストの粘度は、10³～10⁶ mPa・s程度であることが好ましい。

【0037】

ついで、図2(a)に示すように、電解質ペーストを帯状に平行且つ等間隔に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結を行うことにより、電解質4を形

成する。電解質ペーストを塗布する方法としては、スクリーン印刷法が好適であるが、ロールコート法、グラビアロールコート法、リソグラフィ法などを適用することも可能である。

【0038】

同様にして、図2（b）に示すように、燃料極ペーストを各電解質4の一方側に隣接するように帯状に塗布した後、乾燥・焼結を行うことにより燃料極6を形成し、図2（c）に示すように、空気極ペーストを各電解質4の他方側に隣接するように帯状に塗布した後、乾燥・焼結を行うことにより空気極8を形成する。

【0039】

形成された電解質4、燃料極6及び空気極8の基板2表面からの高さは、使用材料の粒径や印刷などの塗布方法による限界を考慮すると、 $5\sim 100\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。また、表層部におけるイオン伝導性と電解質内でのイオン伝導性の双方を良好なものとするためには、図2（c）に示すように、燃料極6及び空気極8の高さは、いずれも電解質4の高さよりも大きいことがより好ましい。

【0040】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

【0041】

電解質4の材料として、SDC [(Ce, Sm) O₃] 粉末 (粒径 $1\sim 10\mu\text{m}$ 、平均粒径 $5\mu\text{m}$) を使用し、セルローズ系ワニスと混合して電解質ペーストを作製した。電解質ペーストの粘度は、スクリーン印刷に適した $5\times 10^5\text{mPa}\cdot\text{s}$ とした。また、燃料極6の材料として、NiO粉末 (粒径 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$) と、SDC [(Ce, Sm) O₃] 粉末 (粒径 $1\sim 10\mu\text{m}$ 、平均粒径 $5\mu\text{m}$) とを重量比で7:3となるように混合した後、セルローズ系ワニスと混合して燃料極ペーストを作製した。燃料極ペーストの粘度は、スクリーン印刷に適した $5\times 10^5\text{mPa}\cdot\text{s}$ とした。また、空気極8の材料として、SSC [(Sm, Sr) Co O₃] 粉末 (粒径 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、平均粒径 $3\mu\text{m}$) を使用し、セルローズ系ワニスと混合して空気極ペーストを作製した。空気極

ペーストの粘度は、スクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。基板 2 には、厚みが 10 mm で 15 mm 角のアルミナ系基板を使用した。

【0042】

まず、上述した電解質ペーストを基板 2 上にスクリーン印刷により幅 $500 \mu\text{m}$ 、塗布厚み $300 \mu\text{m}$ となるように塗布して、電解質 4 を形成した。各電解質 4 の間隔は、 $500 \mu\text{m}$ とした。そして、 130°C で 15 分間乾燥させた後、 1600°C 1 時間で焼結した。

【0043】

ついで、上述した燃料極ペーストを基板 2 上にスクリーン印刷により幅 $500 \mu\text{m}$ 、塗布厚み $500 \mu\text{m}$ となるように塗布して、燃料極 6 を形成した。そして、 130°C で 15 分間乾燥させた後、 1400°C 1 時間で焼結した。

【0044】

次に、上述した空気極ペーストを基板 2 上にスクリーン印刷により幅 $500 \mu\text{m}$ 、塗布厚み $500 \mu\text{m}$ となるように塗布して、空気極 8 を形成した。そして、 130°C で 15 分間乾燥させた後、 1200°C 1 時間で焼結した。こうして、燃料電池 1 を製造した。

【0045】

同様にして、電解質の幅が $1000 \mu\text{m}$ および $1500 \mu\text{m}$ の燃料電池 1 を製造し、電解質幅のみが異なる 3 種類の燃料電池について、電池セル 10 にメタンガスと空気との混合ガスを導入し、電池特性の評価を行った。この結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0046】

【表 1】

表 1. 各電流間での電圧低下レバール評価

電流(mA)	電解質幅 1.5mm	電解質幅 1.0mm	電解質幅 0.5mm
0-5mA	○	○	○
5-10mA	×	△	○
10-15mA	×	△	○

○: 電圧低下小
△: 電圧低下中
×: 電圧低下大

【 0 0 4 7 】

【表 2】

表 2. 抵抗 (内部、電極反応) 評価

電解質幅	ohmic resistance / Ω	electrode- reaction resistance / Ω
1.5mm	32.6	1.6
1.0mm	19.3	1.5
0.5mm	10.2	1.2

【0048】

表 1 及び表 2 に示すように、電解質幅の縮小により、電流負荷が大きい場合 (5 mA 以上) における電圧低下が低減され、電解質の内部抵抗 (ohmic resistance) 及び電極反応抵抗 (electrode-reaction resistance) を下げることが可能であった。この実験結果から、電解質の幅は $1000\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $500\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましいと考えられる。但し、電解質の幅が小さすぎると、燃料極及び空気極間における短絡のおそれが高まると共に、印刷等による大量生産にも対応し難くなるので、電解質の幅は $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

【0049】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の燃料電池によれば、良好な耐久性を維持しつつ、発電性能の高効率化を図ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施形態に係る燃料電池を示す概略平面図である。

【図 2】 図 1 に示す燃料電池の製造工程を説明するための図である。

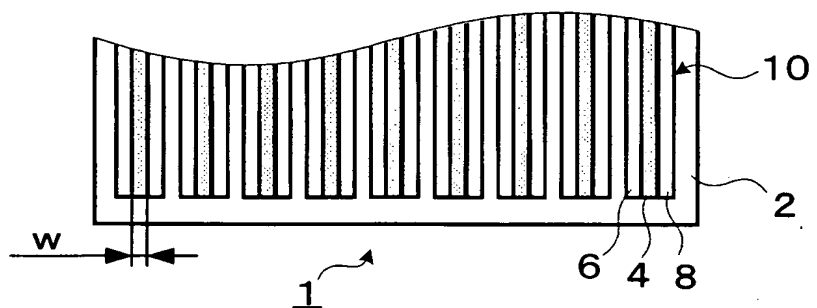
【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 基板

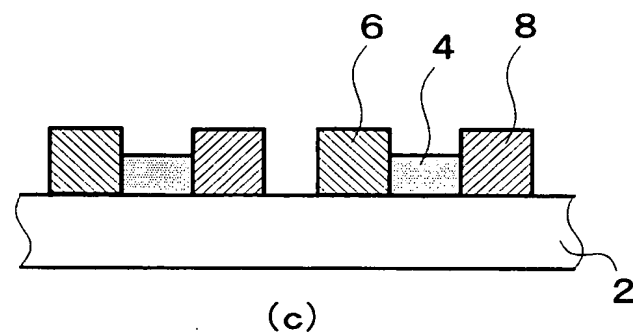
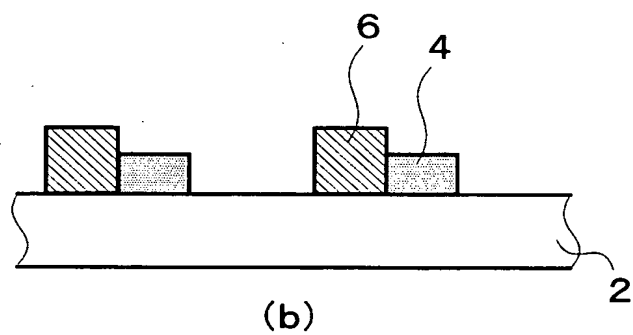
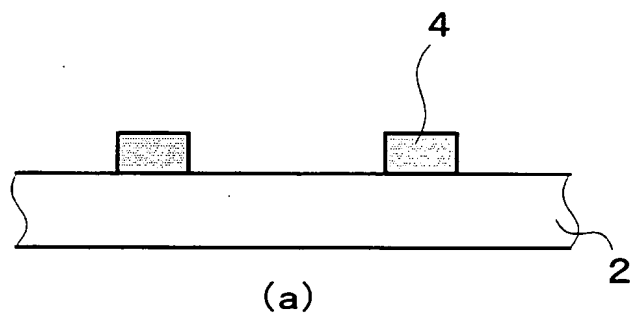
- 4 電解質
- 6 燃料極
- 8 空気極
- 1 0 電池セル

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な耐久性を維持しつつ、発電性能の高効率化を図ることができる燃料電池を提供する。

【解決手段】 電解質 4、燃料極 6 及び空気極 8 を有する電池セルを備えた燃料電池であって、電解質 4 を、基板 2 の一方面に配置し、燃料極 6 及び空気極 8 を、基板 2 上において電解質 4 を挟んで両側にそれぞれ隣接配置する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 5 6 7 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社